

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
6 juin 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/44440 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C23C 14/06, G02B 1/00Générale d'Optique, 147, rue de Paris, F-94227 Charenton
(FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03723

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HELM-
STETTER, Yvon [FR/FR]; 6, ruelle Boutet, F-55500
Boviolles (FR). BERNHARD, Jean-Daniel [FR/FR]; Le
Clos Torrel, Route de Savonnières, Longeville en Barrois,
F-55500 Bar-Le-Duc (FR). ARROUY, Frédéric [FR/FR];
8, rue de la petite Velaines, F-55500 Velaines (FR).(22) Date de dépôt international :
26 novembre 2001 (26.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

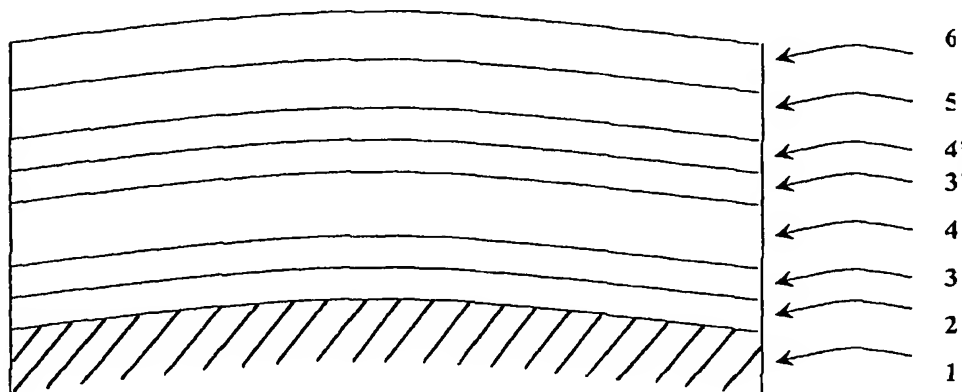
(26) Langue de publication : français

(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet
Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).(30) Données relatives à la priorité :
00/15334 28 novembre 2000 (28.11.2000) FR(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR COLD PROCESS DEPOSITION OF AN ANTIGLARE LAYER

(54) Titre : PROCEDE DE DEPOT DE COUCHE ANTI-REFLETS A FROID

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an antiglare stack by vacuum evaporation on an organic substrate (1) at a temperature lower than 150 °C, comprising steps which consist in depositing at least a layer of material having a refractive index different from that of MgF₂ (4, 4'), preparing the surface of the thus coated substrate, and depositing an outer MgF₂ layer (5) without ionic assistance. The resulting antiglare stack on organic substrate exhibits good adherence and good scratch resistance. The invention is applicable to ophthalmic lenses.(57) Abrégé : Un procédé de fabrication d'un empilement anti-reflets par évaporation sous vide sur un substrat organique (1) à une température inférieure à 150°C, comportant les étapes de dépôt d'au moins une couche de matériau d'indice de réfraction différent de celui du MgF₂ (4, 4'), de la préparation de la surface du substrat ainsi revêtu, et du dépôt d'une couche extérieure de MgF₂ (5) sans assistance ionique. L'empilement anti-reflets sur substrat organique ainsi obtenu présente une bonne adhérence et une bonne résistance aux rayures. Application à la fabrication de lentilles ophtalmiques.

WO 02/44440 A1

WO 02/44440 A1



MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

1

PROCÉDE DE DEPOT DE COUCHE ANTI-REFLETS A FROID

La présente invention a pour objet un procédé de réalisation de traitement anti-reflets sur un substrat en matériau organique, en particulier une lentille ophtalmique, en utilisant la technique du dépôt par évaporation sous vide. De tels dépôts sont généralement réalisés au moyen d'oxydes métalliques de haut et bas indice de réfraction.

L'efficacité d'un traitement anti-reflets dépend en grande partie de la valeur des indices de réfraction des couches déposées. Les contraintes liées au type de dépôt utilisé ainsi qu'à la nature des substrats à traiter limitent les matériaux utilisables pour ces traitements.

Les fabricants sont amenés à concevoir des traitements anti-reflets de plus en plus performants. Pour information, dans le domaine ophtalmique, l'efficacité d'un tel traitement, en termes de réflexion par face, se situe entre 1,6 et 2,5% pour un traitement de faible efficacité, elle est comprise entre 1,0 et 1,8% pour un traitement d'efficacité moyenne et doit aujourd'hui être comprise entre 0,3 et 0,8% pour un traitement de haute efficacité.

Ces contraintes imposent la recherche de nouveaux matériaux, parfois difficiles à mettre en œuvre d'un point de vue industriel. Une autre voie peut consister à utiliser des matériaux auparavant réservés aux substrats en matière minérale.

Afin de réaliser un traitement anti-reflets de haute efficacité, il est nécessaire que la dernière couche déposée soit d'un indice le plus faible possible. Pour les substrats organiques, SiO_2 est souvent utilisé en raison de son indice de réfraction 1,48, de ses bonnes propriétés d'adhésion, de résistance à la rayure et à la corrosion et de sa facilité de dépôt.

MgF_2 est très largement utilisé pour les substrats en matière minérale en raison de son très bas indice de réfraction, 1,38. L'inconvénient de ce matériau réside dans sa friabilité et son manque d'adhésion lorsqu'il est déposé à des températures en dessous de 200°C.

MgF_2 n'est généralement pas utilisé pour les substrats organiques car ceux-ci ne peuvent être chauffés au-delà de 150°C sous peine de jaunissement et de détérioration.

Il convient donc de trouver un procédé permettant de déposer du MgF_2 sur un substrat organique (dépôt dit à froid) et de trouver d'autres matériaux qui pourraient convenir.

On connaît de JP 8-236635 le dépôt d'une couche de MgF_2 sur un substrat organique au moyen de la technologie de pulvérisation cathodique. Les couches déposées par pulvérisation cathodique montrent cependant des caractéristiques physico-chimiques particulières. Les couches déposées sont en particulier généralement plus denses, ce qui peut poser un problème d'adhérence. Le document enseigne qu'un tel dépôt réalisé au moyen d'évaporation sous vide conduit à des couches présentant un faible taux de cristallisation, ce qui entraîne une résistance à l'abrasion insuffisante.

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

2

Un empilement anti-reflets sur matériau organique dans le domaine de l'ophtalmique dont la dernière couche est en MgF_2 est également décrit dans le document EP-A-619504. Le document indique que les couches décrites sont réalisées par des procédés assistés par plasma et dans certaines limites non spécifiées par pulvérisation cathodique. Le procédé de dépôt le plus couramment utilisé et le plus économique est cependant l'évaporation sous vide sans assistance plasma. Les couches obtenues par évaporation avec assistance plasma présentent en outre une densité plus élevée que celles obtenues sans assistance. Or une densité élevée entraîne des fortes contraintes dans ces couches, ce qui peut conduire à une adhésion de qualité inférieure.

Le document JP 61250601 décrit également un empilement anti-reflets sur un substrat organique. Selon ce document, on utilise du SiO_2 comme couche extérieure de bas indice de réfraction, et de préférence un empilement de trois couches du type $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Lors du dépôt de l'empilement, l'interface d'au moins l'une des couches est traitée par bombardement ionique. Ce traitement permet d'améliorer l'adhérence des couches. L'utilisation du MgF_2 comme matériau à bas indice de réfraction n'est ni décrit ni suggéré dans ce document.

Le document JP 7076048 décrit un empilement anti-reflets déposé sur substrat organique. Il est précisé que la couche extérieure, en MgF_2 , est déposée à basse température sous assistance ionique (technique IAD, Ion Assisted Deposition) et que la surface sur laquelle est déposée cette couche subit au préalable un traitement de nettoyage par bombardement ionique et/ou par plasma. Cependant, il s'avère que l'utilisation de la technique IAD présente un certain nombre d'inconvénients. Ce type d'assistance est utilisé généralement pour densifier les couches déposées. Mais en contrepartie, les couches plus denses ont une adhérence moindre. En outre, l'assistance ionique peut rendre la couche de MgF_2 plus absorbante, ce qui est un inconvénient très gênant pour les applications ophtalmiques. Enfin, ce type d'assistance alourdit le procédé et entraîne des surcoûts de production notables.

L'invention consiste alors à proposer un procédé de fabrication d'un empilement anti-reflets par évaporation sous vide sur un substrat organique à une température inférieure à 150°C , comportant les étapes de dépôt d'au moins une couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 , de préparation de la surface du substrat ainsi revêtu, et de dépôt d'une couche extérieure de MgF_2 sans assistance ionique. De préférence, l'évaporation sous vide est réalisée à une température inférieure à 100°C .

La préparation de surface est de préférence choisie parmi les traitements suivants : bombardement ionique, bombardement électronique, attaque chimique ex situ.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite couche est constituée par un matériau à haut indice de réfraction choisi dans le groupe des oxydes simples ou mixtes, ou de mélanges d'oxydes, de métaux du groupe IIb, IVb, Vb, Vlb, VIb et des lanthanides. De préférence, les métaux sont choisis dans le groupe de Pr, La, Ti, Zr, Ta et Hf. Encore préférés sont les matériaux à haut indice

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

3

de réfraction choisis dans le groupe suivant : ZrO_2 , PrTiO_3 , mélanges de Pr_2O_3 et de TiO_2 , mélanges de Pr_6O_{11} et de TiO_2 , mélanges de La_2O_3 et de TiO_2 et mélanges de ZrO_2 et de TiO_2 .

Selon un mode de réalisation, ladite couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 est un revêtement dur. Selon un autre mode de réalisation, ladite couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 est une couche anti-chocs. Selon encore un autre mode de réalisation, ladite couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 est une couche anti-franges.

De préférence, le procédé comporte avant le dépôt de la couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 l'étape préalable du dépôt d'une couche de bas indice de réfraction. De préférence, la couche de bas indice de réfraction a une épaisseur de 40 et 200 nm, de préférence 60 nm.

Selon un mode de réalisation, l'étape de dépôt du matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 comprend les étapes de dépôt d'une première couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 , le dépôt d'une couche de matériau à bas indice de réfraction, et le dépôt d'une deuxième couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 .

De préférence, la couche à bas indice de réfraction est en SiO_2 . Il est préféré que la première couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 ait une épaisseur de 10 à 40 nm. Il est également préféré que la couche de bas indice de réfraction ait une épaisseur de 10 à 100 nm, de préférence 40 nm.

Avantageusement, la deuxième couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 a une épaisseur de 50 à 150 nm, de préférence de 120 à 130 nm.

Le substrat organique est de préférence composé de polycarbonate.

De préférence, la couche extérieure de MgF_2 a une épaisseur de 50 à 100 nm, de préférence de 80 à 90 nm.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention comporte l'étape subséquente de dépôt d'une couche modifiant l'énergie de surface.

L'invention porte également sur l'utilisation du procédé selon l'invention pour améliorer l'adhérence d'un empilement anti-reflets comportant du MgF_2 sur le substrat.

Elle concerne également un substrat organique revêtu d'un empilement anti-reflets, en particulier une lentille ophtalmique susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation de l'invention, donnés à titre d'exemple et en référence au dessin annexé, qui montre :

Figure unique : empilement anti-reflets obtenu selon un mode de réalisation de l'invention.

Les travaux et essais entrepris par la Demanderesse dans le domaine du dépôt de MgF_2 sur des substrats organiques par évaporation sous vide ont conduit à la constatation que contrairement à

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

4

l'enseignement de la littérature, il était possible de réaliser de telles couches par évaporation sous vide sans recourir à l'assistance ionique.

Un avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait qu'il permet le dépôt de ces couches dans des conditions plus économiques.

5 Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet d'obtenir des substrats organiques comportant des couches ayant les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celles déposées sur des substrats minéraux.

L'invention permet en outre l'obtention d'empilements anti-reflets sur des substrats organiques qui présentent les caractéristiques requises, notamment en termes d'adhérence, mais
10 aussi en termes de résistance aux rayures.

Un exemple d'un empilement pouvant être obtenu par le procédé selon l'invention est illustré à la figure et décrit ci-dessous (les indices de réfraction sont donnés pour une longueur d'onde de 550 nm, les épaisseurs données sont des épaisseurs physiques).

Dans le cadre de l'invention, on entend par « substrats organiques » des substrats en
15 matériaux polymères, en contraste avec les substrats en verre minéral. Sont particulièrement visés les substrats en polycarbonate, polyméthylméthylacrylate, polythiouréthane et poly(bisphénol-A-bisallylcarbonate, et en particulier le poly-(diéthylèneglycolbisallylcarbonate), disponible dans le commerce sous la dénomination de CR39.

Selon le mode de réalisation illustré à la figure, un substrat organique (1) est muni d'un
20 revêtement dur (2) aussi désigné comme « hard coat ». Ce revêtement dur a typiquement une épaisseur entre 300 et 10000 nm. Généralement, il est composé de silice ou d'un vernis, par exemple un vernis d'époxyde ou de polysiloxane. Il est également possible d'appliquer une couche de polymérisation par plasma, de préférence également composée d'un polysiloxane, et/ou d'un film DLC (acronyme anglais pour « diamond like coating », revêtement de type diamant). Ce
25 revêtement dur n'est cependant pas obligatoire.

L'empilement anti-reflets déposé selon l'invention comporte une couche en matériau ayant un indice différent de celui du MgF_2 (4). Ce matériau peut être par exemple un vernis ou du SiO_2 .

Selon un mode de réalisation préféré, cette couche est en matériau à haut indice de réfraction. Dans le cadre de l'invention, on désigne comme « matériau à haut indice de réfraction » les
30 matériaux ayant un indice de réfraction supérieur à 1,6 et de préférence de 2 à 2,6. En pratique, sont mis en œuvre le plus souvent pour les empilements anti-reflets des matériaux à haut indice de réfraction ayant un indice de réfraction de 1,9 à 2,3.

De tels matériaux à haut indice de réfraction convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'invention sont par exemple les oxydes simples ou mixtes ou des mélanges d'oxydes de métaux du
35 groupe IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb et des lanthanides. De préférence, on met en œuvre les oxydes simples ou mixtes ou des mélanges d'oxydes des métaux Pr, La, Ti, Zr, Ta, Hf, dont ZrO_2 , PrTiO_3 ,

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

17637PC

5

mélanges de Pr_2O_3 et de TiO_2 , mélanges de Pr_6O_{11} et de TiO_2 , mélanges de La_2O_3 et de TiO_2 et mélanges de ZrO_2 et TiO_2 sont particulièrement préférés.

La couche en matériau à haut indice de réfraction peut cependant être elle-même constituée d'un empilement comportant d'autres couches. Ainsi, dans l'empilement selon le mode de réalisation illustré à la figure, la couche en matériau à haut indice de réfraction (4) est divisée en deux couches (4) et (4') séparées par une couche en matériau à bas indice de réfraction (3').

5 Avantageusement, les couches en matériau à haut indice de réfraction (4) et (4') peuvent être constituées du même matériau.

La couche en matériau à haut indice de réfraction (4) peut également être divisée en un plus grand nombre de couches séparées par des couches de matériaux à indice de réfraction plus faible.

10

Les couches à bas indice de réfraction (3) et (3') présentes dans l'empilement obtenu selon le mode de réalisation illustré peuvent être en un matériau dont l'indice de réfraction est inférieur à celui du substrat, en particulier inférieur à 1,5. De tels matériaux sont par exemple le SiO_2 ou les fluorures de métaux, le SiO_2 étant préféré. Avantageusement, les couches (3) et (3') sont constituées

15 du même matériau.

L'empilement anti-reflets obtenu selon l'invention comporte une couche extérieure de bas indice de réfraction (5) formée de MgF_2 . L'enseignement de la littérature indique que ce matériau est difficile à déposer avec des caractéristiques satisfaisantes par des techniques compatibles avec des matériaux organiques, c'est-à-dire à basse température. Pourtant, il a été trouvé qu'un dépôt

20 sans assistance ionique sur une couche inférieure ayant subi une préparation conduit à des substrats de qualité remarquable.

Cette étape de préparation selon l'invention peut être par exemple un traitement par bombardement ionique, bombardement électronique ou encore par attaque chimique ex situ.

Dans l'empilement obtenu selon un mode de réalisation de l'invention, le MgF_2 est déposé en une épaisseur de 50 à 100 nm, de préférence de 80 à 90 nm.

25

Il est possible de déposer par-dessus la couche extérieure en MgF_2 une ou plusieurs couches permettant de modifier l'énergie de surface afin de faciliter le nettoyage et/ou une couche permettant de diminuer l'effet électrostatique, comme par exemple une couche conductrice.

Il s'est avéré que le procédé selon l'invention, notamment grâce à l'étape de préparation du substrat éventuellement déjà revêtu d'autres couches avant le dépôt de MgF_2 permet l'obtention d'empilements anti-reflets ayant des caractéristiques très satisfaisantes sur le plan de l'adhérence, de la résistance aux rayures, de la résistance aux attaques chimiques et de la facilité de nettoyage.

30

EXEMPLES

Afin de caractériser les empilements anti-reflets obtenus selon le procédé de l'invention, on a fabriqué des empilements anti-reflets sur substrats organiques (CR39) avec différents matériaux à haut indice de réfraction.

35

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

6

Les substrats ont été revêtus d'un empilement de quatre couches de type SiO_2 / HI/ SiO_2 / HI/ MgF_2 / Top coat (HI signifie matériau à haut indice de réfraction).

Le procédé selon l'invention a été réalisé dans un évaporateur sous vide de type Balzers BAK 760.

5 Les différents matériaux HI utilisés sont portés dans le tableau ci-dessous. Les fournisseurs respectifs sont indiqués entre parenthèses. Pour chacun des matériaux à haut indice de réfraction, on a réalisé un substrat en soumettant la dernière couche de matériau HI à un bombardement ionique sous une tension de 100 V, un courant de 1 A pendant 1 minute et en présence d'argon comme gaz, tandis qu'un deuxième substrat n'est pas traité par bombardement ionique. Ensuite, on procède au
10 dépôt de MgF_2 par évaporation sous vide, sans assistance ionique.

Dans les exemples donnés, les substrats sont revêtus avec un vernis à base d'hydrolysats de silane tel que décrit dans le brevet français FR 2 702 486 de la Demanderesse et plus particulièrement tel que décrit dans l'exemple 3.

La couche extérieure, qui permet de faciliter le nettoyage est un matériau de type fluoro-
15 organosilane hydrophobe. A titre d'exemple, est utilisé pour la réalisation de cette couche un matériau commercialisé par la société Optron sous la dénomination de OF 110.

Les substrats ainsi obtenus sont ensuite soumis à une série de tests afin d'évaluer leurs performances.

Les substrats sont soumis au test appelé test N x 10 coups et décrit dans la demande
20 WO99/49097. Ce test sollicite l'adhésion des couches minces déposées sur un substrat organique. Les résultats sont consignés dans le tableau 1, où sont distinguées les faces concaves (CC) par rapport aux faces convexes (CX) des substrats. On voit que les substrats fabriqués selon le procédé de l'invention donnent des résultats au moins comparables, et meilleurs pour la plupart des matériaux à haut indice de réfraction.

25 Les substrats ont également été soumis au test appelé test « paille de fer ». Ce test est réalisé à l'aide d'une laine d'acier extra fine n° 000 de STARWAX. Un morceau de laine d'acier d'environ 3 cm est plié sur lui-même et appliqué sur le substrat revêtu avec une pression constante. Après réalisation de 5 allers retours, l'état du substrat est apprécié visuellement et une note est attribuée selon la gradation suivante :

30 1 substrat intact, aucune rayure ou présence de fines rayures localisées
3 substrat avec rayures plus intenses et arrachements légers (rayures blanches)
5 substrat avec rayures blanches couvrant presque la totalité de la surface testée (arrachement du vernis ou du substrat correspondant). Le résultat obtenu correspond à celui du test de la paille de fer appliqué au CR 39 non vernis.

35

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

7

Tableau 1

Matériau HI	Nx10 coups selon l'invention		Nx10 coups comparaison		Paille de fer Selon l'invention	Paille de fer comparaison
	CC	CX	CX	CC		
PrTiO ₃ (Bea Merck)	>12	>12	>12	>12	1.2	5
Mélange de Pr ₆ O ₁₁ et TiO ₂ (Ceram)	>12	>12			1.3	
LaTiO ₃ (H4 Merck)	>12	>12	>12	>12	1.4	3
Mélange de La ₂ O ₃ et de TiO ₂ (Aldrich)	>12	>12	>12	>12	1	
ZrO ₂ (Optron)	>12	>12	>12	>12	1.2	5
Mélange de ZrO ₂ et de TiO ₂ (OM4 Optron)	>12	>12	>12	9	2	5
TiO ₂ (Merck)	>12	>12	3	3	3	5
Ta ₂ O ₅ (Merck - Optron)	>12	>12	9	9	3	5
HfO ₂ (Merck - Optron)	>12	>12	3	3	3	5

Les substrats évalués jusqu'à 3 sont acceptés, ceux à 5 sont rejetés. Le test est réalisé pour 5 à 10 substrats chaque fois et la moyenne des résultats est portée dans le tableau 1.

On s'aperçoit que les résultats du test de la paille de fer sont très satisfaisants pour les substrats ayant subi le bombardement ionique, alors que l'ensemble des autres substrats donne de mauvais résultats. Les matériaux PrTiO₃, mélange de Pr₆O₁₁ et TiO₂, LaTiO₃, mélange de La₂O₃ et de TiO₂, ZrO₂ et mélange de ZrO₂ et de TiO₂ donnent des résultats particulièrement remarquables.

En conclusion, pour l'ensemble des matériaux testés figurant dans le tableau, les performances obtenues pour le test Nx10 coups et paille de fer sont bonnes et répondent au standard Essilor.

Il ressort de ces constatations, que nous avons identifié un procédé de dépôt à froid de MgF₂, sur un substrat organique qui ne nécessite pas d'utilisation de l'IAD. Ce procédé permet en outre de déposer des couches de MgF₂ de propriétés équivalentes à celles des couches déposées à chaud.

Le substrat organique revêtu d'un empilement anti-reflets selon l'invention peut être utilisé dans des domaines variés, notamment en optique. Il est tout particulièrement utile dans la fabrication de lentilles ophtalmiques.

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

8

REVENDICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'un empilement anti-reflets par évaporation sous vide sur un substrat organique (1) à une température inférieure à 150°C, comportant les étapes de :

- 5 - dépôt d'au moins une couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 (4, 4') ;
 - préparation de la surface du substrat ainsi revêtu ; et
 - dépôt d'une couche extérieure de MgF_2 (5) sans assistance ionique.

0 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'évaporation sous vide est réalisée à une température inférieure à 100°C.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la préparation de surface est choisie parmi les traitements suivants : bombardement ionique, bombardement électronique, attaque chimique ex situ.

5 4.- Procédé selon l'une des revendications 2 à 3, dans lequel ladite couche est en matériau à haut indice de réfraction choisi dans le groupe des oxydes simples ou mixtes ou mélanges de métaux du groupe IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb et des lanthanides.

10 5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel les métaux sont choisis dans le groupe de Pr, La, Ti, Zr, Ta et Hf.

15 6.- Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, dans lequel les matériaux à haut indice de réfraction sont choisis dans le groupe de ZrO_2 , PrTiO_3 , mélanges de Pr_2O_3 et de TiO_2 , mélanges de Pr_6O_{11} et de TiO_2 , mélanges de La_2O_3 et de TiO_2 et mélanges de ZrO_2 et de TiO_2 .

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 est un revêtement dur.

30 8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 est une couche anti-chocs.

35 9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite couche de matériau d'indice de réfraction différent du MgF_2 est une couche anti-franges.

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

9

10.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, comportant avant le dépôt de la couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 (4, 4') l'étape préalable du dépôt d'une couche de bas indice de réfraction (3).

5 11.- Procédé selon la revendication 10, dans lequel la couche de bas indice de réfraction (3) a une épaisseur de 40 et 200 nm, de préférence 60 nm.

12.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape de dépôt du matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 comprend les étapes de :

- 10
- dépôt d'une première couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 (4) ;
 - dépôt d'une couche de matériau à bas indice de réfraction (3') ; et
 - dépôt d'une deuxième couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 (4').

15 13.- Procédé selon la revendication 12, dans lequel la couche à bas indice de réfraction est en SiO_2 .

14.- Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel la première couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 (4) a une épaisseur de 10 à 40 nm.

20 15.- Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel la couche de bas indice de réfraction (3') a une épaisseur de 10 à 100 nm, de préférence 40 nm.

25 16.- Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, dans lequel la deuxième couche de matériau à indice de réfraction différent du MgF_2 (4') a une épaisseur de 50 à 150 nm, de préférence de 120 à 130 nm.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel le substrat organique (1) est composé de polycarbonate.

30 18.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel la couche extérieure de MgF_2 (5) a une épaisseur de 50 à 100 nm, de préférence de 80 à 90 nm.

19.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, comportant l'étape subséquente de dépôt d'une couche modifiant l'énergie de surface (6).

35 20.- Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 pour améliorer l'adhérence d'un empilement anti-reflets comportant du MgF_2 sur le substrat.

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

10

21.- Substrat organique revêtu d'un empilement anti-reflets, en particulier lentille ophtalmique susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19.

5

WO 02/44440

PCT/FR01/03723

1/1

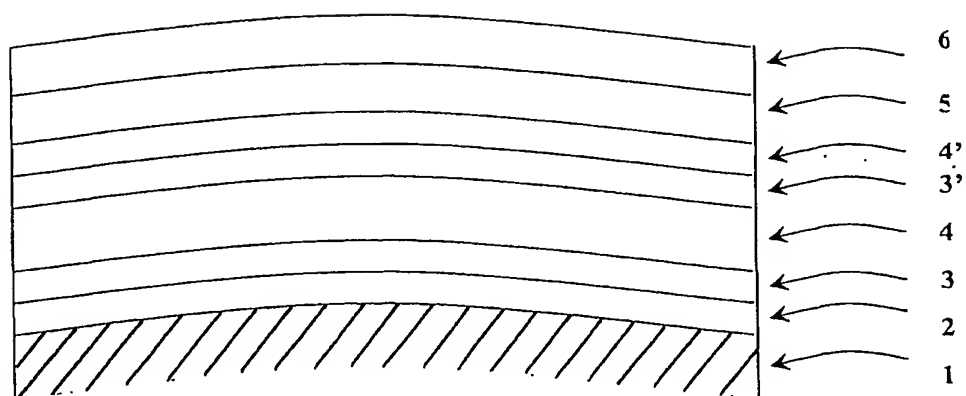


Figure unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C14/06 G02B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 330 681 A (P.T.SCHARF ET AL) 11 July 1967 (1967-07-11) examples 1,2	1,2,7-9, 20 3,19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 141 (P-364), 15 June 1985 (1985-06-15) & JP 60 022101 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 4 February 1985 (1985-02-04) abstract	1,2,21
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 06, 28 June 1996 (1996-06-28) & JP 08 041230 A (OIKE IND CO LTD), 13 February 1996 (1996-02-13) abstract	3
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2002

Date of mailing of the international search report

15/03/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Ekhult, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No
PCT/FR 01/03723

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 030 (P-816), 24 January 1989 (1989-01-24) & JP 63 228101 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 22 September 1988 (1988-09-22) abstract ---	19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 027902 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 31 January 1995 (1995-01-31) abstract ---	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 August 1998 (1998-08-31) & JP 10 123303 A (VICTOR CO OF JAPAN LTD), 15 May 1998 (1998-05-15) abstract -----	4-6, 10-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 01/03723

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3330681	A	11-07-1967	GB 1074655 A	05-07-1967
JP 60022101	A	04-02-1985	JP 1838665 C	25-04-1994
			JP 4074681 B	26-11-1992
JP 08041230	A	13-02-1996	NONE	
JP 63228101	A	22-09-1988	NONE	
JP 07027902	A	31-01-1995	NONE	
JP 10123303	A	15-05-1998	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/FR 01/03723

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C14/06 G02B1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 330 681 A (P.T.SCHARF ET AL) 11 juillet 1967 (1967-07-11)	1, 2, 7-9, 20
Y	exemples 1, 2	3, 19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 141 (P-364), 15 juin 1985 (1985-06-15) & JP 60 022101 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 4 février 1985 (1985-02-04) abrégé	1, 2, 21
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 06, 28 juin 1996 (1996-06-28) & JP 08 041230 A (OIKE IND CO LTD), 13 février 1996 (1996-02-13) abrégé	3
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No
PCT/FR 01/03723

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 030 (P-816), 24 janvier 1989 (1989-01-24) & JP 63 228101 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 22 septembre 1988 (1988-09-22) abrégé	19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 027902 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 31 janvier 1995 (1995-01-31) abrégé	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 août 1998 (1998-08-31) & JP 10 123303 A (VICTOR CO OF JAPAN LTD), 15 mai 1998 (1998-05-15) abrégé	4-6, 10-18

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Internationale No
PCT/FR 01/03723

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3330681	A	11-07-1967	GB 1074655 A	05-07-1967
JP 60022101	A	04-02-1985	JP 1838665 C	25-04-1994
			JP 4074681 B	26-11-1992
JP 08041230	A	13-02-1996	AUCUN	
JP 63228101	A	22-09-1988	AUCUN	
JP 07027902	A	31-01-1995	AUCUN	
JP 10123303	A	15-05-1998	AUCUN	